

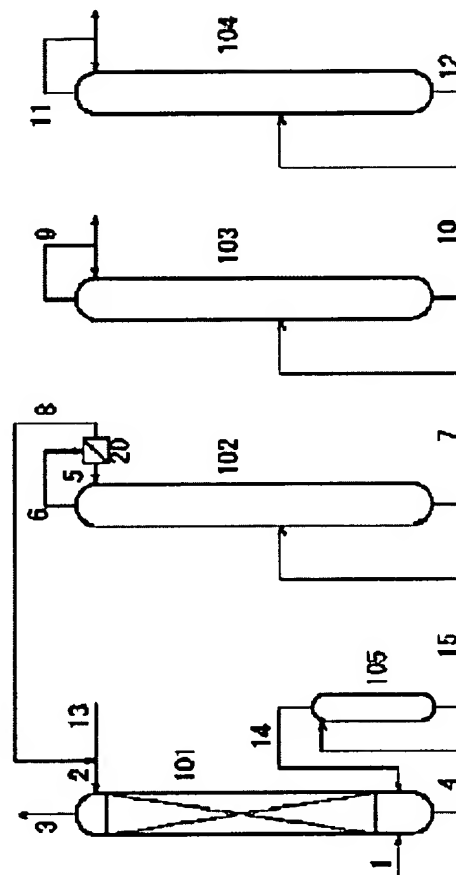
PURIFICATION OF (METH)ACRYLIC ACID**Publication number:** JP2000290221**Publication date:** 2000-10-17**Inventor:** SAKAMOTO KAZUHIKO; UENO AKITSUGU;
NAKAHARA HITOSHI; KAMIOKA MASATOSHI**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:****- international:** C07C51/235; C07C51/23; C07C51/25; C07C51/44;
C07C51/50; C07C57/07; C07C51/16; C07C51/42;
C07C57/00; (IPC1-7): C07C51/44; C07C51/235;
C07C51/25; C07C51/50; C07C57/07**- European:** C07C51/23; C07C51/25B; C07C51/44; C07C51/50**Application number:** JP19990093859 19990331**Priority number(s):** JP19990093859 19990331**Also published as:**EP1041062 (A2)
US6540881 (B1)
ZA200001377 (A)
EP1041062 (A3)
EP1041062 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract of JP2000290221

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for effectively preventing polymerization in distillation of a (meth)acrylic acid. **SOLUTION:** A mixed gas obtained by subjecting propylene and/or acrolein to catalytic vapor phase oxidation with a molecular oxygen-containing gas or a mixed gas obtained by subjecting isobutylene, t-butyl alcohol and/or methacrolein to catalytic vapor phase oxidation is led to (meth)acrylic acid catching tower 101 and caught as a (meth)acrylic acid-containing solution and the (meth)acrylic acid-containing solution is led to a distillation tower 102 to separate and recover (meth)acrylic acid. In this time, total amount of concentration of 2-4C aldehyde and acetone to (meth)acrylic acid in the (meth)acrylic acid-containing solution is reduced to $\leq 2,000$ ppm and the (meth)acrylic acid-containing solution is led to the distillation tower 102.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290221

(P2000-290221A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000. 10. 17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チ-71-ト*(参考)
C 0 7 C 51/44		C 0 7 C 51/44	4 H 0 0 6
51/235		51/235	
51/25		51/25	
51/50		51/50	
57/07		57/07	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号 特願平11-93859

(22)出願日 平成11年3月31日(1999. 3. 31)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 坂元 一彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 上野 晃嗣

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

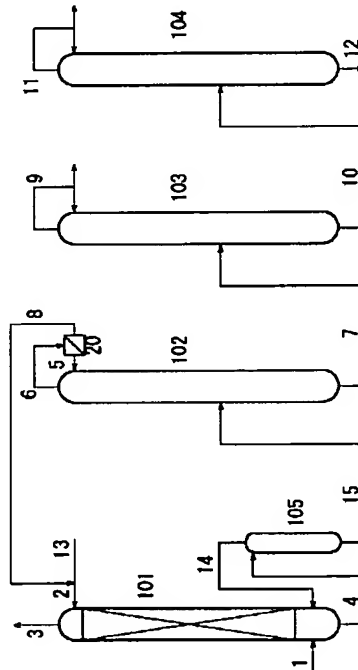
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の精製方法

(57)【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸の蒸留時における重合を効果的に防止する方法に関する。

【解決手段】 プロピレンおよび/またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスあるいはイソブチレン、 α -ブチルアルコールおよび/またはメタクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導いて(メタ)アクリル酸含有液として捕集した後、この(メタ)アクリル酸含有液を蒸留塔に導いて(メタ)アクリル酸を分離、回収する際に、該(メタ)アクリル酸含有液中の(メタ)アクリル酸に対する炭素数が2~4のアルデヒド及びアセトンの総量の濃度を2000ppm以下にして蒸留塔に導くことを特徴とする(メタ)アクリル酸の精製方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガス、あるいはイソブチレン、*tert*-ブチルアルコールおよびメタクロレインよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスを(メタ)アクリル酸捕集塔に導いて(メタ)アクリル酸含有液として捕集した後、この(メタ)アクリル酸含有液を蒸留塔に導いて(メタ)アクリル酸を分離、回収する際に、該(メタ)アクリル酸含有液中の炭素数2～4のアルデヒド及びアセトンの総量の濃度を(メタ)アクリル酸に対し2000ppm以下にして蒸留塔に導くことを特徴とする(メタ)アクリル酸の精製方法。

【請求項2】 該(メタ)アクリル酸含有液が(メタ)アクロレインを含むものであり、かつ、該(メタ)アクロレインの(メタ)アクリル酸に対する濃度が100ppm以下である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 該(メタ)アクリル酸含有液を放散塔に導入した後、蒸留塔に導いて(メタ)アクリル酸を分離、回収する請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】 (メタ)アクリル酸含有液を蒸留塔に導いて(メタ)アクリル酸を分離、回収する際に、ハイドロキノン、メトキノン、フェノチアジン、銅塩化合物、マンガン塩化合物、*p*-フェニレンジアミン類、*N*-オキシル化合物、ニトロソ化合物、尿素類、チオ尿素類よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物をアクリル酸の重合防止剤として用いる請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル酸の蒸留時における重合を効果的に防止する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル酸が光や熱により自然重合しやすい性質を持つことは一般に知られている。したがって、アクリル酸の製造時には、ハイドロキノン、メトキノン、フェノチアジン、ジブチルジチオカルバミン酸銅塩、*p*-フェニレンジアミン類、*N*-オキシル化合物などの種々の重合防止剤が単独あるいは数種組み合わせられて製造プロセス中に添加され、アクリル酸の重合が抑制されている。

【0003】例えば、特開昭49-85016号公報には、ハイドロキノン、メトキノン、クレゾール、フェノール、*tert*-ブチルカテコール、ジフェニルアミン、フェノチアジンおよびメチレンブルーよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物と、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅およびサリチル酸銅よりなる群から選

ばれる少なくとも1種の化合物と、分子状酸素とからなる重合防止剤を用いるアクリル酸の重合防止方法が記載されている。

【0004】特開昭51-98211号公報には、酢酸マンガンのマンガン塩と、ハイドロキノンおよび／またはメトキノンと分子状酸素とからなる重合防止剤を用いるアクリル酸の重合防止剤が記載されている。

【0005】特公昭45-1054号公報には、第3ブチルニトロオキシドまたは4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシルなどの*N*-オキシル化合物を用いるアクリル酸の重合防止方法が記載されている。

【0006】また、特開平8-40974号公報には、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより酸化して得られた反応ガスを水で吸収して得られたアクリル酸水溶液、又は該液中のアルデヒド類を除去した液を共沸脱水蒸留塔において蒸留する際に、該蒸留塔の缶出液中に特定濃度の共沸溶剤を共存させて、該蒸留塔の重合防止を行うアクリル酸の精製方法が記載されている。

【0007】しかしながら、本発明者らが上記の重合防止剤を用いるアクリル酸の重合防止方法について検討した結果、以下に示す条件の場合はその重合防止効果が十分に発揮されないことがわかった。

【0008】すなわち、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を製造する際にはアクリル酸含有液を蒸留塔で蒸留するが、このアクリル酸含有液組成には、水、酢酸およびアクロレイン等の不純物が含まれており、アクリル酸の重合が極めて起こり易くなっている。このため、上記の重合防止剤を通常の添加量で使用しても十分な防止効果が得られず、蒸留中にポリマー(重合体)が発生して蒸留塔の長期連続操作が困難であった。また、長期の連続操作を行うためには、上記の重合防止剤を多量に用いる必要があり、実装置での使用には適していなかった。

【0009】また、特開平8-40974号公報に示された重合防止効果は、共沸脱水蒸留塔の缶出液中に共沸溶剤を特定濃度で共存させることから得られるものであり、該蒸留塔に供給するアクリル酸水溶液中のアルデヒド類の有無が蒸留時の重合性に影響するという趣旨の記載は全くない。実施例においてもホルムアルデヒドを0.3重量%含むアクリル酸水溶液の蒸留のみを行っており、特定のアルデヒドやケトンを特定の濃度以下にした場合の重合性については何ら記載されていない。

【0010】さらに、メタアクリル酸の精製の場合にも同様の問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術におけるアクリル酸の重合防止方法においては、蒸留塔に導入さ

れる上記アクリル酸含有液中の特定のアルデヒドやケトンの濃度と重合防止剤の効果との関係について何も言及されていない。

【0012】しかし、本発明者らの研究によれば、蒸留塔に導入されるアクリル酸含有液中の特定のアルデヒドやケトンの濃度によっては期待する重合防止効果が十分に得られないことがわかった。

【0013】かくして、本発明の目的は、重合防止剤を用いて（メタ）アクリル酸含有液を蒸留する際に、（メタ）アクリル酸の重合を効果的に防止する方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、プロピレンおよび／またはアクロレインを接触気相酸化して得られるアクリル酸含有液を蒸留する際の重合防止について検討を重ねた結果、蒸留塔に導入するアクリル酸含有液中の炭素数2～4のアルデヒドおよびアセトンの総量の濃度を所定濃度以下に維持することによりアクリル酸の重合防止がより効果的に行われることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。さらに、この知見は、メタクリル酸の精製にも適用できることを見出した。

【0015】すなわち、本発明は、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガス、あるいはイソブチレン、ヒューチルアルコールおよびメタクロレインよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスを（メタ）アクリル酸捕集塔に導いて（メタ）アクリル酸含有液として捕集した後、この（メタ）アクリル酸含有液を蒸留塔に導いて（メタ）アクリル酸を分離、回収する際に、該（メタ）アクリル酸含有液中の炭素数2～4のアルデヒドおよびアセトンの総量の濃度を（メタ）アクリル酸に対し2000ppm以下にして蒸留塔に導くことを特徴とする（メタ）アクリル酸の精製方法を提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、アクリル酸の場合を代表例として説明する。

【0017】本発明の接触気相酸化反応においては、前段触媒および後段触媒の種類には特に制限はなく、前段触媒はプロピレンを気相酸化して主としてアクロレインを生成し得るものであり、また後段触媒はアクロレインを気相酸化して主としてアクリル酸を生成し得るものであればいずれも使用することができる。例えば、前段触媒としては、鉄、モリブデンおよびビスマスを含む複合酸化物を、また後段触媒としては、バナジウムを必須成分とする触媒を挙げることができる。したがって、本発明の前段触媒および後段触媒はそれぞれ、二段階反応方法によってアクリル酸を製造する際に前段工程およ

び後段工程で現在一般に用いられている、いわゆる前段触媒および後段触媒を包含するものである。（特公昭60-32615号公報参照）

これら触媒の調製方法には、特に制限はなく、一般的に知られている方法によって製造することができる。

【0018】また、本発明で用いる反応器と熱媒体の種類および使用方法には特に制限はなく、反応器としては、例えば多管式熱交換型反応器、流動床反応器、移動床型反応器等を使用することができる。（特公昭60-29290号公報参照）

本発明の特徴は、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスをアクリル酸捕集塔に導いてアクリル酸含有液として捕集し、このアクリル酸含有液を蒸留塔に導いてアクリル酸を分離、回収する際に、該アクリル酸含有液中のアクリル酸に対する炭素数2～4のアルデヒドおよびアセトン（特定の不純物）の総量の濃度を2000ppm以下、好ましくは該アクリル酸含有液中のアクリル酸に対する（メタ）アクロレインの濃度を100ppm以下にして該アクリル酸含有液を蒸留塔に導入することにある。ここで、炭素数2～4のアルデヒドには、（メタ）アクロレイン、アセトアルデヒド、グリオキサルが例示できる。

【0019】本発明における炭素数2～4のアルデヒドおよびアセトンの低減方法は、特に限定されることなく従来公知の方法を採用することができるが、具体的には、①接触気相酸化反応においてアクロレインの転化率を上げる方法、②アクリル酸捕集塔における捕集温度を上げてアクリル酸含有液中に含まれる上記化合物の濃度を低減する方法、③アクリル酸含有液を放散塔に導入する工程を追加する方法等を挙げることができる。なかでも、上記化合物の濃度の調節のし易さの観点から、アクリル酸含有液を放散塔に導入する工程を追加する方法が好ましい。

【0020】本発明に使用できる放散塔としては、ふつう蒸留塔が用いられる。蒸留塔の操作条件としては、アクリル酸含有液中のアクリル酸に対する炭素数2～4のアルデヒドおよびアセトンの総量の濃度を2000ppm以下にできれば特に限定されるものではない。蒸留塔としては、充填塔、棚段塔（トレイ塔）、渦壁塔、スプレー塔などを例示できる。

【0021】また、上記蒸留塔で使用する重合防止剤については、特に制限はなく、一般にアクリル酸の重合防止剤として知られている化合物であればいずれも使用することができるが、これらのなかでも、ハイドロキノン、メトキノン、フェノチアジン、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅およびサリチル酸銅などの銅塩化合物、酢酸マンガンなどのマンガン塩化合物、p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン類、4-

ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシルなどのN-オキシル化合物、N-ニトロソジフェニルアミンなどのニトロソ化合物、尿素などの尿素類、チオ尿素などのチオ尿素類などが好適に用いられる。上記の化合物は単独でも、あるいは2種類以上組み合わせ使用することもできる。特に、好ましいのは、重合防止効果、蒸留装置の腐食性及び蒸留装置からでる廃液の処理のし易さの観点から、フェノチアジンおよび／またはN-オキシル化合物である。

【0022】アクリル酸含有液を導入する蒸留工程で使用する重合防止剤を蒸留塔に添加する方法については特に制限はなく、蒸留塔に直接導入してもよいし、供給液や還流液、または他の溶媒に溶解して送液ラインより導入してもよい。使用される重合防止剤の量は特に限定はされないが、重合防止剤の総量がアクリル酸の蒸発蒸気量に対して1~1000ppm(重量基準)とすることが好ましい。ここでいう蒸発蒸気量とは、蒸留塔のリボイラーから加えられた熱量に相当して、塔底から蒸発するモノマー蒸気の総量を意味する。

【0023】本発明に適用される蒸留塔とは、アクリル酸含有液を導入する精製工程中のあらゆる蒸留塔を意味し、プロピレンおよび／またはアクロレインを接触気相酸化して得られるアクリル酸含有ガスを溶剤により冷却、向流洗浄して捕集した該溶剤とアクリル酸の混合物よりアクリル酸を回収するための蒸留塔である。蒸留塔の具体例としては、溶剤分離塔、共沸分離塔、酢酸分離塔および高沸点物分離塔などを挙げることができる。

【0024】図1は生成したアクリル酸などを捕集した後、アクリル酸を精製する方法を示す工程図である。図1において、プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスを用いて接触気相酸化して得たアクリル酸含有ガスをライン(導管)1からアクリル酸捕集塔101に導入し、ライン2から導入した水と接触させてライン4からアクリル酸及び酢酸などの副生物を含むアクリル酸水溶液を得る。ライン2からアクリル酸捕集塔101に供給する水としては、ライン13から水を供給して用いてもよいが、後述するように貯槽20の水相を用いるのが好適である。アクリル酸水溶液は、放散塔105に導入してアクリル酸水溶液中に溶解しているアルデヒド、アセトンを放散させた後に共沸分離塔102に導入する。この場合、放散したガスを回収し、ライン14を経てアクリル酸捕集塔101に循環するのがよい。共沸分離塔102では、アクリル酸水溶液をライン15から、共沸溶剤をライン5からそれぞれ供給して蒸留し、塔頂から水および共沸溶剤からなる共沸混合物を留出させ、塔底からは酢酸を含むアクリル酸を得る。共沸分離塔102の塔頂から留出した水および共沸溶剤からなる共沸混合物は貯槽20に導入し、ここで、主として共沸溶剤からなる有機相と、主として水からなる水相とに分離する。有機相はライン5を経て共沸分離塔10

2に循環する。一方、水相はライン8を経てアクリル酸捕集塔101に循環させて、ライン1からのアクリル酸含有ガスと接触させる捕集水として用いることによって有効に活用することができる。共沸分離塔102の塔底から抜き出したアクリル酸は、残存する酢酸を除去するために、ライン7を経て酢酸分離塔103に導入し、ここで、塔頂から酢酸を分離、除去し、一方、塔底からは実質的に酢酸を含まないアクリル酸を得る。この精製アクリル酸は高純度なものであるため、そのままアクリル酸エステルの製造原料として用いることができる。もちろん、この高純度のアクリル酸をさらにライン10を経て高沸点物分離塔104に導入して、高沸点物を分離、除去して、さらに高純度のアクリル酸を塔頂より得る。

【0025】放散塔を設ける位置は、特に限定されることはなく、必要により特定の不純物を除去するために、共沸分離塔と軽沸点物分離塔との間、軽沸点物分離塔と高沸点物分離塔との間に設けてもよい。

【0026】なお、図1中、符号3はアクリル酸含有ガスよりアクリル酸を捕集した後のガスを酸化反応工程へリサイクルするラインである。該ガスの一部は燃焼工程を経て廃ガスとして排出される。符号6は共沸分離塔102の留出ライン、符号9は軽沸点物分離塔103の留出ライン、符号11と12は高沸点物分離塔104の留出ラインと塔底液抜き出しラインである。

【0027】本発明の方法においては、アクリル酸含有液を導入する蒸留工程で分子状酸素を併用することができ、これによりアクリル酸の重合をさらに効果的に防止することができる。分子状酸素の供給方法としては、バブリング等により、アクリル酸含有液中に直接混入させても、あるいは溶剤に溶解させて間接的に混入させてもよい。分子状酸素を蒸留塔の塔底および／またはリボイラーからガス状で供給すれば、簡単にバブリングさせることができる。分子状酸素は、通常、アクリル酸の蒸発蒸気量に対して0.1~1容量%の割合で供給するのがよい。

【0028】メタクリル酸の場合には、上記のアクリル酸の場合と重複する点が多いが、下記の点において相違する。

【0029】すなわち、メタクリル酸含有液を蒸留塔に導く前に、抽出工程に導きメタクリル酸含有液よりメタクリル酸を溶剤により抽出する点などが挙げられる。これらの場合でも、本願の示す条件を満たすことにより、後に続く蒸留塔の重合防止効果が効果的に実施できる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例および比較例中の「ppm」は特に断りがない限り「ppm(重量)」を意味する。

【0031】なお、(メタ)アクロレイン濃度はガスクロマトグラフィー(FID)で測定した。アセトアルデ

ヒド、アセトン共にガスクロマトグラフィー (FID) で測定した。

【0032】実施例1

塔頂部に留出管および原料供給管を備え、塔底部に釜を備え、塔内部に開口比22%のステンレス鋼製 (SUS 316) シーブトレイ5枚を備えた内径30mmの蒸留塔を用いてアクリル酸の蒸留を行った。供給原料としては、氷アクリル酸 (精製アクリル酸) に下記表1～3に示すように特定のアルデヒド、ケトンを添加して各濃度

に調整したものを使用した。操作圧力100mmHg、塔底温度88℃の条件下で蒸留した。なお、重合防止剤としてアクリル酸の蒸発蒸気量に対し100ppmのフェノチアジンを氷アクリル酸に添加、溶解して塔頂より導入した。8時間の運転における運転状況を目視により観察して重合防止効果を評価した。

【0033】

【表1】

No.	アクロレイン濃度 (ppm)	重合状況
1- (比較例)	10100	運転開始の2時間後にフラディングが起り、運転の継続が不可能であった。塔内には多量のポリマーが発生していた。
2	1900	8時間後の安定運転後、ポリマーが僅かに有り。
3	70	8時間後の安定運転後、ポリマーなし。

【0034】

【表2】

No.	アセトアルデヒド 濃度 (ppm)	重合状況
1 (比較例)	9500	運転開始の3時間後にフラディングが起り、運転の継続が不可能であった。塔内には多量のポリマーが発生していた。
2	1700	8時間後の安定運転後、ポリマーが僅かに有り。
3	50	8時間後の安定運転後、ポリマーなし。

【0035】

【表3】

No.	各化合物の濃度 (ppm)			重合状況
3-	アセトアルデヒド	アクロレイン	アセトン	
1 (比較例)	4800	4900	5100	運転開始の1時間後にフラディングが起り、運転の継続が不可能であった。塔内には多量のポリマーが発生していた。
2	480	490	510	8時間後の安定運転後、ポリマーが僅かに有り。
3	30	30	30	8時間後の安定運転後、ポリマーなし。

【0036】実施例2

塔頂部に留出管および原料供給管を備え、塔底部に釜を備え、塔内部に開口比22%のステンレス鋼 (SUS 316) シーブトレイ5枚を備えた内径30mmの蒸留塔を用いてメタクリル酸の蒸留を行った。供給原料としては氷メタクリル酸 (精製メタクリル酸) に下記表4に示すように特定のアルデヒド、ケトンを添加して各濃度に調整したものをを用いた。操作圧力100mmHg、塔

底温度107℃の条件下で蒸留を実施した。なお、重合防止剤としてメタクリル酸の蒸発蒸気量に対して100ppmのフェノチアジンを氷アクリル酸に添加、溶解して塔頂から導入した。8時間の運転における運転状況を目視で観察して重合防止効果を評価した。

【0037】

【表4】

No.	各化合物の濃度 (ppm)			重合状況
	アセトアルデヒド	メタクロレイン	アセトン	
4-				
1 (比較例)	5200	5100	4800	運転開始の3時間後にフラディングが起こり、運転の継続が不可能であった。塔内には多量のポリマーが発生していた。
2	520	510	480	8時間後の安定運転後、ポリマーが僅かに有り。
3	30	30	30	8時間後の安定運転後、ポリマーなし。

【0038】表4に示されるように、メタクリル酸中の特定のアルデヒド、ケトンを特定の濃度以下にすると、蒸留時の重合を効果的に防止することができた。

【0039】実施例3

塔頂部に流出管、還流液供給管および重合防止剤供給管を備え、中央部に原料供給管を備え、塔底部に釜、塔底液抜き出し管および酸素供給管を備えた充填塔を用いてアクリル酸水溶液の蒸留を行った。

【0040】被蒸留物であるアクリル酸水溶液は、プロピレンを接触気相酸化して得られる反応混合ガスを水と接触させることにより捕集したアセトアルデヒドを130ppm、アクロレインを2500ppm、アセトンを270ppm (いずれも対アクリル酸) 含む混合液を、放散塔 (操作圧力200mmHg、塔頂温度70℃、ボトム温度72℃の充填塔) に導入して該放散塔の塔底より抜き出したものであり、水を30重量%、アセトアルデヒドを5ppm、アクロレインを70ppm、アセトンを20ppm (いずれも対アクリル酸) を含むアクリル酸水溶液であった。このアクリル酸水溶液に下記表5に示すように各化合物を添加して各濃度に調製した後、該アクリル酸水溶液を100mL/時の量で上記充填塔に供給した。また、還流液としてトルエンを用いて、操作圧力190mmHg、塔頂温度50℃、塔底温度100℃の条件で蒸留した。

【0041】重合防止剤としては、ジブチルジチオカル

バミン酸銅塩1.5ppmおよびフェノチアジン10ppmを還流液に添加、溶解して塔頂より導入し、酢酸マンガン2ppmおよびHQ (ハイドロキノン) 10ppmをアクリル酸水溶液に添加、溶解して原料供給管より導入した (いずれも対アクリル酸蒸発蒸気量)。また、酸素を塔底よりアクリル酸蒸発蒸気量に対して0.3容量%供給した。

【0042】表5の番号4の条件にて運転した場合、定常状態における塔底抜き出し液の組成は、アクリル酸97.5重量%、水0.02重量%、アセトアルデヒド検出限界 (1ppm) 以下、アクロレイン20ppm、アセトン10ppm、その他2.48重量%であった。また、表5の番号1の条件で運転した場合、定常状態における塔底抜き出し液の組成は、アクリル酸97.4重量%、水0.02重量%、アセトアルデヒド検出限界10ppm、アクロレイン1520ppm、アセトン570ppm、その他2.37重量%であった。還流液は流出油相をリサイクルして用いた。8時間の運転の後、室温にて最小圧力 5×10^{-4} Torrの真空ポンプで塔下部より15時間吸引して塔内を乾燥してから塔内に発生したポリマーの重量を測定して重合防止効果を評価した。その結果を表5に示す。

【0043】

【表5】

No.	アクリル酸水溶液中のアクリル酸に対する濃度 (ppm)			生成ポリマー (g)
	アセトアルデヒド	アクロレイン	アセトン	
5-				
1 (比較例)	500	5000	1000	19.1
2	150	1500	300	4.5
3	35	350	70	0.8
4	5	70	20	0.0

【0044】表5に示されるように、アクリル酸水溶液中のアクリル酸に対するアセトアルデヒド、アクロレインの総量が2000ppm以下の場合 (表5の番号2、3、4) は総量が6500ppmの場合 (表5の番号1) に比べて生成ポリマー量が一桁少ないことがわか

る。好ましくは、総量が500ppm以下の場合 (表5の番号3)、さらに好ましくは総量が100ppm以下の場合 (表5の番号4) には蒸留時におけるポリマーの発生を実質的にゼロに抑制することができた。

【0045】

【発明の効果】プロピレンおよび／またはアクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスをアクリル酸捕集塔に導いてアクリル酸含有液として捕集し、このアクリル酸含有液を蒸留塔に導いて、アクリル酸を分離、回収する際に、本発明の方法に従って、蒸留塔に導入するアクリル酸含有液中の炭素数が2～4のアルデヒド及びアセトンの総量を限定することにより該蒸留塔におけるアクリル酸の重合を効果的に防止することができる。これにより、アクリル酸の蒸留装置の長期運転が可能になる。

【0046】また、分子状酸素を併用することにより、アクリル酸の重合をさらに効果的に防止することができる。

【0047】イソブチレン、ｾｰﾌﾞﾁﾙアルコールおよび／またはメタクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られる混合ガスをメタクリル酸捕集塔に導いてメタクリル酸含有液として捕集した後、このメタクリル酸含有液を蒸留塔に導いてメタクリル酸を分離、回収する際に、本発明の方法に従って、蒸留塔に導

入するメタクリル酸含有液中の炭素数が2～4のアルデヒド及びアセトンの総量を限定することにより該蒸留塔におけるメタクリル酸の重合を効果的に防止することができる。これにより、メタクリル酸の蒸留装置の長期運転が可能になる。

【0048】また、分子状酸素を併用することにより、メタクリル酸の重合をさらに効果的に防止することができる。

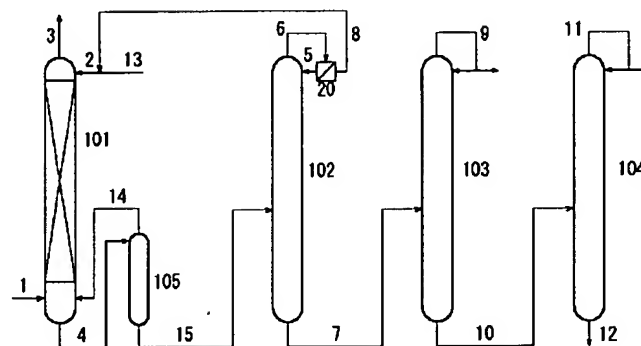
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の、生成したアクリル酸などを捕集した後、アクリル酸を精製する方法を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1～15…ライン
- 20…貯槽
- 101…アクリル酸捕集塔
- 102…共沸分離塔
- 103…軽沸点物分離塔（酢酸分離塔）
- 104…高沸点物分離塔
- 105…放散塔

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中原 整
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 上岡 正敏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 AD11 AD18 AD41
BC13 BC50 BE30 BS10